



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0714708-2 A2



(22) Data de Depósito: 25/07/2007
(43) Data da Publicação: 14/05/2013
(RPI 2210)

(51) Int.Cl.:
D21H 21/02
C08L 71/02
D21C 9/00
C11D 1/722

(54) Título: POLI[ETILENO GLICOL]
HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO PARA USO NO
CONTROLE DE BREU E COLA EM POLPA E NOS
PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PAPEL

(30) Prioridade Unionista: 26/07/2006 US 60/833,288

(73) Titular(es): Hercules Incorporated

(72) Inventor(es): Erin A. S. Doherty, Huai N. Cheng, Jennifer
Ritten-House-Pruss, Qu-Ming Gu, Robert A. Gelman, William Carey

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007016775 de
25/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/013875de
31/01/2008

(57) Resumo: POLI(ETILENO GLICOL) HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO PARA USO NO CONTROLE DE BREU E COLA EM POLPA E NOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PAPEL. Métodos para inibir as sedimentações de contaminadores orgânicos da polpa em sistemas de polpa e fabricação de papel são descritos. O poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado é adicionado à polpa ou aplicado para as superfícies propensas à sedimentação de um sistema de fabricação de papel.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “**POLI[ETILENO GLICOL] HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO PARA USO NO CONTROLE DE BREU E COLA EM POLPA E NOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PAPEL**”

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se aos métodos para inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos nos sistemas de polpa e fabricação de papel.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 A sedimentação de contaminadores orgânicos (isto é, breu e colas) nas superfícies no processo de fabricação de papel é bem conhecida como sendo prejudiciais para ambos, qualidade e eficácia do produto do processo de fabricação de papel. Alguns componentes contaminadores ocorrem naturalmente na madeira e são liberados durante vários processos
15 de polpação e fabricação de papel e polpa. Duas manifestações específicas desse problema são referidos como breu (principalmente resinas naturais) e colas (adesivos ou revestimentos de papel reciclado). Breu e colas têm o potencial para causar problemas com sedimentação, qualidade e eficiência no processo como mencionado acima.

20 O termo "breu" pode ser usado para se referir às sedimentações compostas de constituintes orgânicos que podem se originar dessas resinas naturais, seus sais, como também aglutinantes de revestimento, agentes de tamanho, e produtos químicos anti-espuma que podem ser encontrados na polpa. Além disso, o breu frequentemente contém componentes inorgânicos
25 tais como carbonato de cálcio, talco, argilas, titânio e materiais relacionados.

Colas é um termo que tem sido cada vez mais usado para descrever sedimentações que ocorrem nos sistemas que usam fibra reciclada. Essas sedimentações muitas vezes contêm os mesmos materiais encontrados nas sedimentações de "breu" como também adesivos, liquefações quentes, ceras e tintas.
30

A sedimentação de contaminadores orgânicos, tais como breu e colas, pode ser prejudicial à eficiência de um triturador de polpa ou papel

causando ambas, redução da qualidade e da eficiência operacional. Os contaminadores orgânicos podem sedimentar no equipamento do processo em sistemas de fabricação de papel, resultando em dificuldades operacionais nos sistemas. A sedimentação de contaminadores orgânicos nos reguladores de consistência e em outras sondas de instrumento, pode tornar esses

5 componentes inúteis. Sedimentações em telas podem reduzir a produtividade operacional e perturbar a operação do sistema. Essa sedimentação pode ocorrer não só sobre superfícies de metal no sistema, mas também sobre superfícies de plástico e sintéticas tais como componentes de fios de máquina, feltros, folhas, caixas de Uhle e caixa principal.

10

Historicamente, os subgrupos dos problemas de sedimentação orgânica, "breus" e "colas", se manifestaram separadamente, diferentemente e foram tratados distintamente e separadamente. Partindo de um ponto de vista físico, as sedimentações de "breu" têm usualmente se formado de partículas microscópicas de material adesivo (natural ou feito pelo homem) no recheio que se acumula no equipamento de polpação ou de fabricação de papel. Essas sedimentações podem prontamente ser encontrados nas paredes da câmara do recheio, folhas da máquina de papel, caixas de Uhle, fios da máquina de papel, feltros da prensa úmida (**wet press felts**), feltros de

15

20

secador, latas de secador, e cubas de calandra. As dificuldades relacionadas a essas sedimentações incluem interferência direta na eficiência da superfície contaminada, dessa maneira, produção reduzida, como também buracos, sujeira e outros defeitos das folhas que reduzem a qualidade e utilidade do papel para operações a seguir como revestimento, conversão ou impressão.

25 A partir de um ponto de vista físico, "colas" têm sido usualmente partículas de tamanho visível ou quase visível no recheio que se originam da fibra reciclada. Essas sedimentações tendem a se acumular sobre muitas das mesmas superfícies em que o "breu" pode ser encontrado e causam muitas das mesmas dificuldades que o "breu" pode causar. As "colas" mais

30

fortes relacionadas às sedimentações entretanto tendem a ser encontradas nos fios da máquina de fazer papel, feltros úmidos, feltros secos e latas do secador.

Métodos de prevenir a formação de sedimentações na polpa e no equipamento e nas superfícies da fresa de papel são de grande importância para a indústria. As máquinas de papel podem ser desligadas para limpeza, porém a operação de parar para limpar não é desejável por causa das perdas consequenciais de produtividade, má qualidade enquanto parcialmente contaminadas, e “sujeira” que ocorre quando as sedimentações se rompem e se tornam incorporadas na folha. A prevenção da sedimentação é dessa maneira altamente preferida quando pode ser eficazmente praticada.

Foi demonstrado que o acetato de polivinil álcool-co-vinil é eficaz no controle da sedimentação de contaminadores de breu e colas a partir dos sistemas de polpa e fabricação de papel, nas Patentes U.S. Nos. 4.871.424 e 4.886.575, respectivamente.

As Patentes U.S. Nos. 4.184.912 e 4.861.429 ensinam métodos de inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos na polpa e nos sistemas de fabricação de papel, através da adição de composições de multicomponentes que compreendem em parte um tensoativo não iônico.

O Pedido de Patente Européia 0 568 229 A1 reivindica um método para inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos de polpa e sistema de fabricação de papel que compreende o tratamento com polímero hidrofobicamente modificado incluindo polímeros de óxido de polietileno funcionalizados com grupos hidrofóbicos conectados através de uma ligação de éster.

O Número Abstrato Químico 82:18,896 refere-se a um método para remover o breu da polpa, compreendendo o tratamento com o tensoativo de éter de alquila de polietileno glicol derivado através da reação de um álcool secundário com éter de glicidila alquila.

A Patente U.S. 6.482.994 B2 ensina que os tensoativos de alcoóis etoxilados que são capeados por éter pela reação com éter de glicidila provêm capacidades superiores de limpeza da gordura, e benefícios de sinalização/filmagem melhorados nas aplicações de lavagem de pratos.

O Pedido de Patente U.S. 2005/0150418 A1 reivindica uma composição de polímero que compreende estrutura principal de polímero

sintética solúvel na água, ou entumescível na água, que tem extremidades e/ou blocos intermediários covalentemente conectados de hidrófobos oligoméricos em que os blocos são compostos de duas ou mais unidades de hidrófobos. Ensina-se que esses polímeros hidrofobicamente associativos aumentam a espessura, nivelamento e propriedades de deflexão de revestimentos à base de água. Os exemplos da composição de polímero incluídos nos produtos da reação de polietileno glicóis e éteres de glicidila de arila e epóxidos de alquila. As viscosidades da solução aquosa de 5 % em peso desses materiais nos exemplos variaram de 19.000 cps até >400.000 cps. Incluídas na lista de aplicações típicas em que essas composições de polímero podem encontrar utilidade incluíram o controle do breu da polpação.

Um inconveniente para a técnica anterior é que o acetato de polivinil álcool-co-vinil] é suscetível à hidrólise adicional sob polpa e ambientes de fabricação de papel que reduz sua eficácia. O polietileno glicol baseado em tensoativos não iônicos citados são também tipicamente utilizados em formulações de multicomponentes e também contêm funcionalidades suscetíveis à hidrólise. Além disso, as viscosidades da solução dos polímeros associativos de polietileno glicol hidrofobicamente modificados são também muito altas para tornar seu uso prático a partir de uma perspectiva comercial.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção provê composições e métodos para inibir as sedimentações de contaminadores orgânicos de sistemas de polpa e fabricação de papel. Os métodos compreendem adicionar à polpa ou aplicar às superfícies da maquinaria de fabricação de papel uma quantidade de inibição de sedimentação eficaz de um poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado.

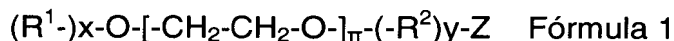
DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve composições e métodos para inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos da polpa ou da superfície da maquinaria de fabricação de papel em sistemas de polpa e fabricação de papel, compreendendo adicionar para a polpa ou aplicar nas superfícies da

maquinaria de fabricação de papel uma quantidade de inibição de sedimentação eficaz de um poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado. A presente invenção provê métodos para inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos, tais como breu e colas, dos sistemas de fabricação de papel e polpa.

Os contaminadores orgânicos incluem constituintes que ocorrem na polpa (virgem, reciclada ou combinações das mesmas) tendo o potencial para depositar e reduzir o desempenho da máquina de papel ou a qualidade do papel. Os contaminadores incluem, mas não são limitados, a resinas naturais tais como ácidos graxos, ácidos de resina, seus sais insolúveis, ésteres graxos, esteróis; e outros constituintes orgânicos tais como etileno bies-tearamida, ceras, agentes de engomagem, adesivos, liquefações quentes, tintas, desespumantes, e latexes que podem se depositar nos sistemas de fabricação de papel.

Em uma modalidade da invenção, o poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado da presente invenção compreende a fórmula:



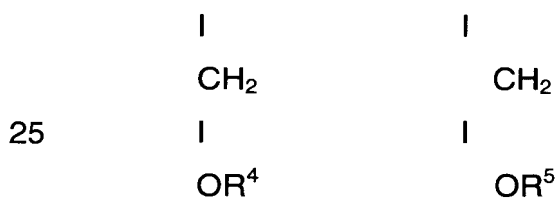
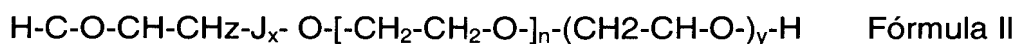
em que R^1 e R^2 são porções hidrofóbicas independentes, ou blocos de porções hidrofóbicas unidades de repetição x e y , covalentemente ligadas ao poli[etileno glicol]; n é 2 até 1200; x é 1 até 10; y é 0 até 10; Z só está presente quando $y = 0$ e é hidrogênio; com a cláusula de que a soma de x e y é maior do que ou igual a 2. Fica entendido que o material não é um material homogêneo. O poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado da presente invenção é um material heterogêneo em que os valores de x e y são valores médios na composição. Os valores reais serão uma distribuição. A composição não é composta inteiramente de material em que x e y são maiores ou iguais a 2.

As porções hidrofóbicas R^1 e R^2 são formadas depois da reação de um poli[etileno glicol] com um reagente hidrofóbico conhecido daqueles versados na técnica como sendo reativos com um álcool primário. O reagente hidrofóbico pode ser radicais de hidrocarboneto aromático ou alifático, saturado ou não saturado, linear ou ramificado que tem de 2 a 100 átomos

de carbono, ou misturas dos mesmos. Compostos exemplares abrangidos por R¹ e R² incluem, mas não estão limitados a, anidridos succínicos de alquênica, tais como anidrido de n-octenilsuccínico; dímeros de ceteno de alquênica ou alquênica, tal como dímero de ceteno de laurila; haletos de alquênica tais como brometo de 2-etilexila; epóxidos tais como 1,2-epoxiexano e 1,2-epoxidodecano; éteres de glicidila tais como éter de glicidila dodecila, éter de glicidila 2-etilexila, éter de glicidila butila, e éter de glicidila 2-metil fenila; ácidos carboxílicos e seus cloretos ou ésteres de ácido relacionados tais como ácido oleico, cloreto de oleoíla, metil éster de ácido oleico; misturas de qualquer um dos anteriores ou os similares.

É ainda conhecido daqueles versados na técnica que a reação do álcool primário com alguns dos compostos hidrofóbicos exemplares abrangidos por R¹ e R² rende uma funcionalidade que pode ainda reagir com outro composto hidrofóbico. Por exemplo, a reação de um álcool primário com um epóxido hidrofóbico rende um produto de reação produzindo uma funcionalidade de hidroxila que pode ainda reagir com outro mol do epóxido hidrofóbico. O uso desses tipos de reagentes hidrofóbicos pode resultar na formação de blocos de hidrófobos covalentemente ligados ao poli[etileno glicol].

Em uma modalidade preferida da invenção o poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado é representado pela fórmula a seguir:



em que n é 2 a 1200; R⁴ e R⁵ são radicais de hidrocarboneto alifático ou aromático, saturado ou não saturado, linear ou ramificado tendo de 2 a 100 átomos de carbono ou misturas dos mesmos; x é 1 a 10; y é 0 a 10; com a cláusula de que a soma de x e y é maior do que ou igual a 2. Entende-se que o material não é um material homogêneo. O poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado da presente invenção é um material heterogêneo em

que os valores de x e y são valores médios na composição. Os valores reais serão uma distribuição. A composição não é composta inteiramente de material em que x e y são maiores do que ou iguais a 2.

Dentro dessa modalidade preferida, o poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado é preparado reagindo polietileno com um éter de glicidila alifático, ou misturas dos mesmos, para render uma composição representada pela Fórmula II em que preferivelmente n é 10 a 700, R⁴ e R⁵ são radicais alifáticos ou aromáticos, saturados ou não saturados, lineares ou ramificados tendo de 4 a 20 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos; x é 1 a 4; y é 0 a 4; com a cláusula de que a soma de x e y é de 2 a 6. Entende-se que o material não é um material homogêneo.

O poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado da presente invenção é um material heterogêneo em que os valores de x e y são valores médios na composição. Os valores reais serão uma distribuição. A composição não é composta inteiramente de material em que x e y são maiores do que ou iguais a 2. Por exemplo, em relação à modalidade particularmente preferida, se 4 mols de éter de glicidila são reagidos por mol de poli[etileno glicol] então uma mistura de diversas combinações de x e y na Fórmula II resultará; por exemplo, em 4:0, 3:1, 2:2, 1:3 etc... As pessoas versadas na técnica compreenderão que o produto produzido sob essas condições será composto de uma distribuição de combinações possíveis de x e y. Se os reagentes hidrofóbicos são monofuncionais com respeito ao álcool primário, então será prontamente evidente para aqueles versados na técnica que somente dois mols podem ser reagidos por poli[etileno glicol] e ambos, x e y, serão iguais a 1.

As composições da presente invenção podem ser preparadas reagindo o poli[etileno glicol] diretamente com a quantidade desejada de reagente hidrofóbico. Dependendo da natureza química do reagente hidrofóbico e do peso molecular do polietileno glicol, a taxa de reação e/ou eficiência pode ser melhorada através do uso de um solvente, um ácido ou base catalisadora, e/ou um reagente de transferência de fase. Para a modalidade da invenção particularmente preferida, o polietileno glicol e o éter de glicidila

podem ser reagidos diretamente a 50^oC - 160^oC na presença de um catalisador de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio até o éter de glicidila ser consumido. A proporção molar de poli[etileno glicol] para o reagente hidrofóbico é pelo menos 1 :2 e não mais do que 1 :7, preferivelmente não mais do que 1:5.5; respectivamente.

Em uma modalidade a proporção molar de poli[etileno glicol] para o reagente hidrofóbico é de menos de 1 :4.5, respectivamente.

Deve ficar entendido que os métodos de síntese mencionados acima não limitam de maneira alguma a preparação de composições de acordo com a invenção.

Os compostos da presente invenção podem ser utilizados como produzidos ou purificados pelos métodos conhecidos daqueles versados na técnica. Por exemplo, para as modalidades particularmente preferidas da invenção, compreendendo a reação de polietileno glicol e éter de glicidila, o produto resultante pode ser dissolvido em tolueno, seguido pela precipitação em hexano e lavagem com acetato de etila, para remover traços de reagentes residuais ou subprodutos de reação.

As composições da presente invenção são usadas em uma quantidade eficaz para inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos tais como breu e colas.

Para as finalidades da presente invenção, o termo "uma quantidade de inibição de sedimentação eficaz" é definido como aquela quantidade que é suficiente para inibir a sedimentação nos sistemas de polpa e fabricação de papel. Geralmente, as composições da presente invenção são usadas em uma quantidade de cerca de 0,1 ppm, 5000 ppm, preferivelmente de cerca de 0,5 ppm a 3000 ppm, e mais preferível de cerca de 1,0 ppm com base nas partes da polpa seca no sistema.

As composições da presente invenção podem ser usadas na presença de eletrólitos com pouco ou nenhum impacto negativo quanto à sua eficácia em inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos, tais como breu e colas de polpa e sistemas de fabricação de papel.

As composições da presente invenção podem ser usadas em

ambos os ambientes, básico e ácido. O pH pode ser tão alto quanto cerca de 14 ou tão baixo quanto 1.

As composições da presente invenção podem ser usadas em uma faixa de temperatura de cerca de 15°C, mais preferivelmente 20°C, ainda mais preferível cerca de 25°C até uma temperatura de cerca de 170°C e mais preferível 150°C.

O peso molecular de composições da presente invenção é de cerca de 300 a cerca de 100.000, preferivelmente de cerca de 1.000 a cerca de 25.000 e mais preferível de cerca de 2.000 a cerca de 10.000. O critério essencial é que as composições da presente invenção sejam solúveis na água ou dispersáveis na água.

A viscosidade das composições da presente invenção é de cerca de 1 cP to cerca de 10,000 cP, preferivelmente de cerca de 5 cP a cerca de 5.000 cP e mais preferível de cerca de 10 cP a cerca de 2.000 cP para um concentração de 5 % em peso na água.

As composições da presente invenção são eficazes na inibição de sedimentação de contaminadores orgânicos em sistemas de fabricação de papel. O termo "sistemas de fabricação de papel" destina-se a incluir todos os processos de polpa, e todos os equipamentos para a fabricação do papel a partir da polpa. Isso pode incluir mas não está limitado a Kraft, sulfito de ácido, polpa mecânica e sistemas de fibra reciclada. Por exemplo, a sedimentação na lavadora de estoque marrom, sala da tela e sistema de revestidos em processos de fabricação de papel Kraft podem ser inibidos. Geralmente, acha-se que as composições da presente invenção podem ser utilizadas para inibir a sedimentação em todas as superfícies do sistema de fabricação de papel de fresa de polpa para bobinar o papel ou a máquina da polpa tendo um pH de pelo menos cerca de 1 e que pode variar até uma altura de 14 sob uma variedade de condições de sistema. Mais especificamente, as composições da presente invenção podem eficazmente diminuir a sedimentação não só em superfícies de metal, mas também em superfícies de plástico e sintéticas tais como fios, feltros, chapas, caixas de Uhlé, rolos e componentes da caixa principal. Entende-se que as composições não ne-

cessitam ser aplicadas a todas as superfícies, mas certos lugares são selecionados.

As composições da presente invenção podem ser compatíveis com outros aditivos de polpa e fabricação de papel ou misturas dos mesmos. Esses podem incluir, mas não são limitados a, amidos; agentes de enchimento tais como dióxido de titânio; desespumantes; resinas de resistência à umidade; polímeros catiônicos; polímeros aniônicos; auxiliares de calibragem; e enzimas tais como, mas não limitadas a, amilases, celulasas, cutinases, endoglucanases, esterase, hemicelulasas, glucosidases, β -glicose oxidases, lacases, lipases, pectinases, liases de pectato, peroxidases, proteases, pululanases, e enzima lipolítica capaz de hidrolisar polímeros compreendendo o monômero de acetato de vinila. Aditivos individuais ou quaisquer combinações de aditivos diferentes podem ser aplicados ao processo de fabricação de papel junto ou separadamente com as composições da presente invenção. Aditivos individuais podem ser combinados junto com as composições da presente invenção para produzir composições combinadas antes do uso no processo de fabricação de papel.

As composições da presente invenção podem ser adicionadas ao sistema de fabricação de papel em qualquer estágio. Elas podem ser adicionadas diretamente para a polpa fornecer ou indiretamente para fornecimento através da caixa principal. As composições da presente invenção podem também ser aplicadas às superfícies que podem sofrer de sedimentação, tais como fio, feltros de pressão, rolos de pressão e outras superfícies propensas à sedimentação. A aplicação sobre as superfícies pode ser por meio de atomização ou quaisquer outros meios que reveste as superfícies.

As composições da presente invenção podem ser adicionadas ao sistema de fabricação de papel puras como um pó, uma dispersão em uma solução de sal aquosa, uma solução ou dispersão em conjunto com um tensoativo, ou uma solução o solvente primário preferido sendo água, mas não limitado a tal. Exemplos de outros solventes de veículo incluem, mas não são limitados a, solventes solúveis na água tais como etileno glicol e propileno glicol. Exemplos de tensoativos usados em conjunto com soluções

aquosas incluem, mas não são limitados a, tensoativos não iônicos tais como éter de poliglicol álcool de isodecila. Particularmente preferidos são tensoativos que rendem uma viscosidade de solução reduzida sem afetar adversamente o desempenho da composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada da invenção. Acessórios de redução da viscosidade podem também ser adicionados às soluções de composições da presente invenção para simplificar sua manipulação a partir de uma perspectiva comercial. Tais acessórios de redução da viscosidade incluem, mas não são limitados a, ciclodextrinas tais como β -ciclodextrina.

Quando adicionada por técnicas de atomização, a composição inventiva é preferivelmente diluída com água ou outro solvente para uma concentração inibidora satisfatória. As composições da presente invenção podem ser adicionadas especificamente e somente para um fornecimento identificado como contaminado ou podem ser adicionadas para polpas combinadas. As composições da presente invenção podem ser adicionadas ao recheio em qualquer ponto anterior à manifestação do problema da sedimentação, e em mais de um sítio quando mais de um sítio de sedimentação ocorrer. Combinações dos métodos aditivos acima podem também ser empregadas alimentando o poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado, por meio da alimentação do recheio de fresa da polpa, alimentação para o fornecimento da máquina de papel, e/ou atomização sobre o fio e o feltro simultaneamente.

A quantidade eficaz das composições da presente invenção a ser adicionada ao sistema de fabricação de papel depende do número de variáveis incluindo, mas não limitada a temperatura da água, aditivos adicionais, e o tipo de contaminador orgânico e conteúdo da polpa. Geralmente as partes da composição inventiva por milhões de partes da polpa seca são adicionados ao sistema de fabricação de papel. Preferivelmente de cerca de 2 partes a cerca de 100 partes da composição inventiva são adicionadas por milhões de partes da polpa seca no sistema.

Além disso, as composições da presente invenção comprovaram

ser eficazes contra ambas as manifestações de breu e colas em problemas de sedimentação orgânica, fornecendo uma redução efetiva desses problemas em fresa de papel utilizando uma variedade de fontes de fibras virgens e recicladas.

5 Existem diversas vantagens associadas com a presente invenção em comparação aos processos anteriores. Essas vantagens incluem uma capacidade para funcionar sem estar grandemente afetada pelo conteúdo de endurecimento da água no sistema ou o pH, uma capacidade para funcionar em dosagens baixas e uma capacidade para permitir ao usuário
10 usar uma quantidade maior de fibra reciclada no suprimento. A composição da invenção pode também ser projetada para ter viscosidades de solução significativamente reduzidas em comparação aos espessantes associativos da técnica anterior com desempenho que sacrifica.

 A presente invenção vai agora ainda descrever com referência a
15 um número de exemplos específicos que devem ser encarados somente como ilustrativos e não restringindo o escopo da presente invenção.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

8K de Polietileno glicol Mais C₁₂/C₁₄ Glicidil Éter de Alauila

20 Em um frasco de reação apropriado equipado com um agitador mecânico, termopar, condensador de refluxo, entrada de nitrogênio e adição de portas foi carregado poli[etileno glicol] (40g, Mw 8,548, 0,0047 mol, Carbowax Sentry™ PEG 8000, Dow Chemical, Midland, MI, USA) e hidróxido de sódio sólido (8g, 0,2 mol). Os reagentes foram fundidos juntos e depois aquecidos a 90⁰C durante 1 hora. Depois o recipiente, o C₁₂/C₁₄ Glicidil Éter-
25 de Alaquila (5,2g de epóxido peso equivalente a 278, 0,0187 mol, Epodil® 748, (Air Products, Allentown, PA, USA) fi carregado para o reator e os conteúdos foram misturados por um adicional de 6 horas a 90⁰C. Depois da reação, os conteúdos do reator foram diluídos em água, o pH ajustado com 20
30 % em peso de HCl aquoso, e misturado até ficar homogêneo para render 5,0 % em peso da solução de sólidos com um pH de 7,5. A viscosidade de **Brookfield** da solução resultante foi medida e achou-se ser 740 cP.

EXEMPLOS 2 até 5

Os Exemplos 2 até 5 foram preparados como descrito no Exemplo 1 exceto a variação das quantidades de éter de glicidila 2-etilexila (2-EHGE₁ 98%, SACHEM Europe B.V., Zaltbommel, The Netherlands) foi substituída por Epodil 748 na síntese.

EXEMPLO 6

Como no Exemplo 1, exceto o éter de glicidila hexadecila (HAGE 16, SACHEM Europe B.V., Zaltbommel, The Netherlands) foi substituído por Epodil[®] 748. O PEG e 50% de NaOH aquoso, foram misturados durante 2 horas a 120⁰C sob um borrifado de nitrogênio para remover quantidades de traços de água do vaso da reação antes da adição do HAGE 16. A reação foi conduzida por 3 horas a 100⁰C. A proporção de mol de PEG:NaOH:HAGE 16 usada na síntese foi 1.0:4.3:3.4, respectivamente.

EXEMPLO 7

Como no Exemplo 6 exceto a proporção de mol de PEG:NaOH:HAGE 16 usada na síntese foi 1.0:4.3:2.5, respectivamente e a reação foi mantida a 110⁰C por 5 horas.

EXEMPLO 8

Como no Exemplo 6 exceto éter de glicidila dodecila (HAGE 12, Europe B.V., Zaltbommel, The Netherlands) foi substituído por HAGE 16. A proporção de mol de PEG:NaOH:HAGE[®] 12 usada na síntese foi de 1.0:2.1:4.3, respectivamente.

EXEMPLO 9

O dímero de lauril ceteno (AKD₁ 3.6g, 0,0099 mol) foi reagido com o poli[etileno glicol] do Exemplo 1 (20g, 0,0023 mol) a 150⁰C por 4 horas. Depois o material da reação foi deixado para resfriar a temperatura ambiente e solidificar. Uma solução a 6 % em peso do material sólido na água teve uma viscosidade de Brookfield fr 80 cP.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Essa amostra foi preparada de acordo com os ensinamentos do Pedido de Patente U.S. 2005/0150418 A1 e compreendendo uma proporção de 7:1 mols de éter de glicidila 2-etilexila (EHGE, SACHEM Europe BV, Zalt-

bommel, The Netherlands) para poli[etileno glicol] (9000S, Clariant, Muttenz, Switzerland), respectivamente. Não foi possível dissolver esse material até 5 % em peso em água devido sua viscosidade extremamente alta. O material foi testado como uma solução aquosa contendo 50% em peso de surfactantes Genapol ID 060 ativos (Clariant, Muttenz, Switzerland),

TESTE DE SEDIMENTAÇÃO DE BREU (PDT)

O Teste de Sedimentação de Breu (PDT) foi conduzido a fim de estabelecer a eficácia das composições inventivas como agentes de controle de sedimentação. Nesse teste para uma polpa Kraft de madeira dura alvejada de consistência de 0,5% em DI de água (desionizada) a 50°C é adicionado 6 ml de uma solução de uma solução a 25 % em peso de cloreto de cálcio desidratado e 140 ml de um breu sintético que foi préaquecido até 95°C. O breu sintético é preparado de acordo com o procedimento a seguir: 1) adicionar 1,25g de NaOH sólido a 2 L DI de água, 2) aquecer até 95°C, 3) adicionar uma solução de 5,03g de ácido abiético (75% de pureza, Sigma Chemical, St. Louis, MO, USA) e 2,22g de Sylvatol 40 (Arizona Chemical, Jacksonville, FL, USA) dissolvido em ~5g de acetona, 4) adicionar uma solução de 3g de Pamak TP (Eastman Chemical, Kingston, TN, USA) dissolvida em ~50g de acetona, 5) tira a acetona, 6) resfria até 50°C, 7) pH ajustado para 8,0 com 4N HCl, e 8) ajustar a massa para 2,000g com água DI. Depois da adição do breu sintético uma alíquota da solução de teste é transferida para um béquer apropriado e a mistura inicia através de agitador magnético. Depois de equilibrar por 20 minutos, adicionar o tratamento e duas superfícies lisas de teste compreendendo uma Fita de Lacrar Caixa Scotch de 3M (Scotch 375) montado para suporte da superfície lisa de filme de 35mm, e suspenso na solução por um pegador fixo. Depois de misturar a 50°C durante 45 minutos, remove a superfície lisa de Madeira da solução, enxágua com água a 50°C DI, enxágüe duplo com DI de água a temperatura ambiente, depois seca no ar a superfície lisa a 50°C por 1 hora. A redução em sedimentação de breu é determinada tirando a média de oito medidas de absorção de UV a 300 nm, e comparando a redução em absorvência relativa para um espaço vazio. Nesse teste a camada adesiva da fita serve como um

proxi para a contaminação de colas enquanto o polipropileno volta como um substrato para sedimentação de breu. Isso resulta na leitura como sendo uma avaliação da combinação de **stickies detackification** e sedimentação do breu. Os resultados do teste estão resumidos na Tabela 1. Todos os testes de PDT foram conduzidos a 1.92 ppm ativo.

TABELA 1

Exemplo	Hidrofobo ¹	Mols ²	Viscosidade ³	PDT ⁴	
1	Epodil [®] 748	4.0	740	70	
2	Epodil [®] 748	3.0	367	76	
10	2-EHGE 1.0				
3	Epodil [®] 748	2.0	86	74	
	2-EHGE	2.0			
4	Epodil [®] 748	1.0	16	69	
	2-EHGE	3.0			
15	5	2-EHGE	4.0	12	65
	6	HAGE 16	3.4	418	70
	7	HAGE 16	2.5	151	69
	8	HAGE 12	4.3	67 ⁵	69
	9	AKD	4.3	80 ⁵	77
20	Comparativo 1				
	DeTac [®] DC3970 ⁶ 70				
	Carbowax [®] Sentry [®]				<5
	PEG 8000				
	Epodil [®] 748				<5
25	AKD				<5

¹ A descrição química de acrônimos é fornecida nos exemplos.

² Mols de reagente hidrofóbico relativos ao poli[etileno glicol].

³ 5 % em peso de viscosidade na água.

⁴ Todos os testes foram conduzidos em 1,92 ppm ativo.

30 ⁵ Medido a 6 % em peso ativo.

⁶ Ponto de referência poli[vinil álcool-co-vinil acetato] (Hercules Incorporated, Wilmington, DE, USA).

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que as composições da presente invenção (Exemplos 1-9) todos provêm detacção de colas (**stickies detackification**) e redução da sedimentação de breu comparável ao ponto de referência da química de poli[vinil alcoól-co-vinil acetato]. Foi também mencionado para os Exemplos 1-5 que, embora a substituição de um hidrófobo não linear (2-EHGE) por um hidrófobo linear (Epodil® 748) resultasse em uma diminuição na associação hidrofóbica como evidenciado pela diminuição na viscosidade da solução, ela não teve um impacto negativo sobre o desempenho da detacção de colas e sedimentação de breu. O fraco desempenho do Exemplo Comparativo 1 é uma evidencia adicional de que materiais projetados para maximizar a associação hidrofóbica não são necessariamente eficazes para inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos na polpa e no sistema de fabricação de papeis. Os resultados fracos para Carbowax Sentry™ PEG 8000, Epodil® 748, e AKD demonstram que as matérias primas por si só não são eficazes.

EXEMPLO 10

Para uma solução aquosa a 5 % em peso de uma composição da invenção descrita no Exemplo 1 foi adicionado 0,6 % em peso de β -ciclodextrina ativa (Cavasol W7, Wacker Fine Chemicals, Munich, Germany) rendendo uma redução de 90% no volume da viscosidade da amostra. A adição da β -ciclodextrina não afetou os resultados do teste de PDT da composição do Exemplo 1.

EXEMPLO 11

Para uma solução de goma de xantano (0,2g) em água (54,7g) foi carregado formato de sódio (25g). Depois da dissolução do sal, a composição da invenção descrita no Exemplo 1 (20g) foi adicionada como um pó fino. A suspensão de polímero fluidizado resultante teve uma viscosidade de Brookfield de ~1,000 cP. Formulando a composição do Exemplo 1 como uma suspensão ativa a 20 % em peso em uma solução de sal, não afetou os resultados do teste de PDT da composição do Exemplo 1.

EXEMPLO 12

A reação do Exemplo 1 foi repetida exceto o poli[etileno glicol] e

a mistura de hidróxido de sódio que foi mantida 1 hora a 130⁰C, e a reação com o Epodil[®] 748 foi conduzida por 2 horas a 130⁰C. A viscosidade de Brookfield de um peso de 5 % de soluções ativas em água, e em água contendo 1 % em peso e 2,5 % em peso de tensoativo Genapol ID 060 (Clariant), foram analisados e descobriu-se serem 3.640 cP, 17.900 cP, e 1.850 cP; respectivamente. Os resultados do teste de PDT para todas as três amostras foram equivalentes.

Os resultados apresentados nos Exemplos 10-12 demonstram que os poli[etilenos glicóis] modificados hidrofobicamente da presente invenção podem ser formulados com um modificador de viscosidade adjunto e/ou tensoativo, ou uma solução de sal, para render produtos de viscosidade mais baixa sem afetar adversamente o desempenho dos ativos.

EXEMPLOS 13-19

Para os exemplos 13-19 o PDT foi conduzido como anteriormente descrito exceto o "breu sintético" que foi preparado de acordo com o procedimento a seguir: 4,0g de Oleo de Milho Marca Wesson (ConAgra Foods, Inc., Omaha, NE, USA) e 1,0g Sylvatol 40 (Arizona Chemical, Jacksonville, FL, USA) foram misturados juntos e depois carregados para 995,0g DI de água quente para aproximadamente 50⁰C e misturados com um Silverson L4RT misturador de laboratório equipado com uma tela de emulsificante por dois minutos. Os testes foram depois conduzidos em conjunto com uma enzima projetada para degradar o óleo em breu e glicerol de ácido graxo. Os resultados do teste de PDT providos na Tabela 2 para combinações do Exemplo 1 e uma lipase (RESINASE[®] A2X, NOVOZYMES A/S, Bagsvared, Denmark) demonstraram que a atividade das composições da presente invenção não é adversamente afetada quando combinada com enzimas.

TABELA 2

Exemplo	Exemplo 1 (ppm) ¹	RESINASE [®] A2X (ppm) ²	PDT ³
13	1	0	18
5 14	2	0	100
15	0	2	28
16	1	1	66
17	1	2	4
18	2	1	69
10 19	2	2	95

¹ ppm Exemplo 1 como ativos em uma base de polpa seca.

² ppm RESINASE[®] A2X como produto em uma base de polpa seca.

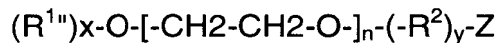
³ Resultados reportados foram padronizados com relação a redução de percentagem obtida com 2 ppm do Exemplo 1 para um dado conjunto de testes.

15 Embora a presente invenção tenha sido descrita com relação à particular modalidade da mesma, é evidente que numerosas outras formas e modificações serão óbvias para aqueles versados na técnica. Por exemplo, o poli[etileno glicol] poderá ser substituído com os grupos de extremidades amina ou tiol. Adicionalmente, o hidrófobo poderá ser covalentemente ligado
20 ao poli[etileno glicol] através de técnicas tais como polimerização de radical de transferência de átomo (ATRP).

25 Outras modificações incluem derivação de copolímeros de óxido de etileno solúveis na água, por exemplo poli[etileno glicol-co-propoleno glicol]; poli[etileno glicol] reticulado ou ramificado; e tensoativos de óxido de etileno, por exemplo alcoóis de poli(etoxilado) linear ou ramificado, saturado ou não saturado, alifático ou aromático. As reivindicações em anexo e esta invenção geralmente devem ser elaboradas para cobrir todas as tais formas e modificações óbvias que estão dentro do escopo verdadeiro da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de inibir a sedimentação de contaminadores orgânicos na polpa ou nos sistemas de fabricação de papel compreendendo adicionar para a polpa ou para o sistema fabricação de papel uma quantidade eficaz de inibição de sedimentação de uma composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado compreendendo a fórmula:



em que R^1 e R^2 são uma porção hidrofóbica, ou blocos de porções hidrofóbicas de unidades de repetição x e y , covalentemente ligadas ao poli[etileno glicol]; n é 2 a 1200; x é 1 a 10; y é 0 a 10; Z está presente somente quando $y = 0$ e é hidrogênio; a soma de x e y é maior ou igual a 2.

2. Método da reivindicação 1 em que a composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada poli[etileno glicol] é adicionada à polpa em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1 ppm com base na quantidade de polpa no sistema.

3. Método da reivindicação 1 em que a composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é adicionada como uma solução aquosa.

4. Método da reivindicação 1 em que a composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é adicionada como uma dispersão em uma solução aquosa de sal.

5. Método da reivindicação 4 em que o sal é formato de sódio.

6. Método da reivindicação 3 em que a solução contém um modificador de viscosidade adjunto.

7. Método de acordo com a reivindicação 6 em que o modificador de viscosidade adjunto é uma ciclodextrina e/ou um tensoativo.

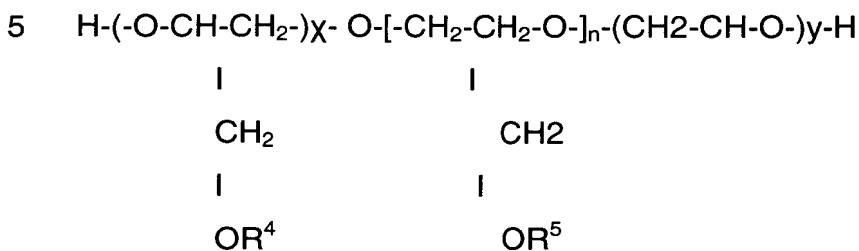
8. Método da reivindicação 1 em que os contaminadores orgânicos são sedimentações de colas.

9. Método da reivindicação 1 em que os contaminadores orgânicos são sedimentações de breu.

10. Método da reivindicação 1 em que a dita composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é derivada da reação de um

poli[etileno glicol] e uma porção hidrofóbica compreendendo epóxido, dímero de ceteno, ou uma funcionalidade de anidrido.

11. Método da reivindicação 1 em que a dita composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada tem a fórmula:



10 em que n é 2 a 1200; R⁴ e R⁵ são radicais de hidrocarboneto alifático ou aromático linear ou ramificado, saturado ou não saturado que tem de 2 a 100 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos; x é 1 a 10; y é 0 a 10; a soma de x e y é maior ou igual a 2.

15 12. Método da reivindicação 11 em que n é 10 a 700, R⁴ e R⁵ são radicais de hidrocarboneto alifático ou aromático linear ou ramificado, saturado ou não saturado que têm de 4 a 20 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos; x é 1 a 4; y é 0 a 4; a soma de x e y é de 2 a 6.

20 13. Método da reivindicação 1 em que o poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado é adicionado às superfícies de maquinaria e equipamento de fabricação de papel...

14. Método da reivindicação 13 em que as superfícies são selecionadas do grupo que consiste em arame, feltros de impressão, e rolos de impressão.

25 15 Método da reivindicação 13 em que a composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é uma solução aquosa.

16. Método da reivindicação 13 em que o poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado adicionado na forma de uma dispersão em uma solução aquosa de sal.

30 17. Método da reivindicação 15 aqui a seguir em que a solução contém um modificador de viscosidade adjunto.

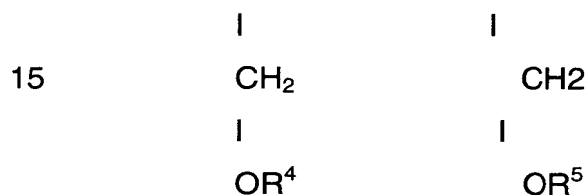
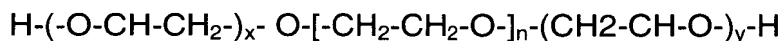
18. Método de acordo com reivindicação 19 em que o modificador de viscosidade adjunto é uma ciclodextrina e/ou um tensoativo.

19. Método da reivindicação 13 em que os contaminadores orgânicos são sedimentações de cola.

20. Método da reivindicação 13 em que os contaminadores orgânicos são sedimentações de breu.

5 21. Método da reivindicação 13 em que a dita composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é derivada pela reação de polietileno glicol e uma porção hidrofóbica compreendendo epóxido, dímero de ceteno ou uma funcionalidade de anidrido.

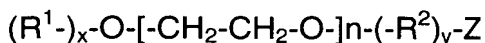
22. Método da reivindicação 13 em que a dita composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é derivada pela reação de polietileno glicol com um éter de glicidila para render um composto com a fórmula a seguir:



em que n é 2 a 1200; R⁴ e R⁵ são radicais de hidrocarboneto alifático ou aromático linear ou ramificado, saturado ou não saturado, que tem de 2 a 100 átomos de carbono ou misturas dos mesmos; x é 1 a 10; y é 0 a 10; a soma de x e y é maior ou igual a 2.

23. Método da reivindicação 22 em que n é 10 a 700, R⁴ e R⁵ radicais de hidrocarboneto alifático ou aromático linear ou ramificado, saturado ou não saturado, que tem de 4 a 20 átomos de carbono ou misturas dos mesmos; x é 1 a 4; y é 0 a 4; Z, está presente somente quando y = 0, é hidrogênio; a soma de x e y é de 2 a 6.

24. Composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada da fórmula:

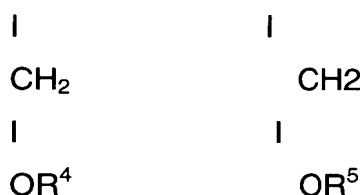


30 em que R¹ e R² são uma porção hidrofóbica, ou blocos de porções hidrofóbicas de unidades de repetição de x e y, covalentemente ligadas ao poli[etileno glicol]; n é 2 a 1200; x é 1 a 10; y é 0 a 10; Z só está presente

quando $y = 0$ e é H; a soma de x e y é maior ou igual a 2.

25. Composição da reivindicação 24 em que a dita composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é derivada pela reação de um polietileno glicol com uma porção hidrofóbica compreendendo epóxido, dímero de ceteno ou uma funcionalidade de anidrido.

26. Composição da reivindicação 24 em que a dita composição de poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificada é derivada pela reação de um polietileno glicol com um éter de glicidila para render um composto com a fórmula a seguir:



15 em que n é 2 a 1200; R^4 e R^5 são radicais de hidrocarboneto linear ou ramificado, saturado ou não saturado, alifático ou aromático que tem de 2 a 100 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos; x é 1 a 10; y é 0 a 10; a soma de x e y é maior ou igual a 2.

27. Composição da reivindicação 26 em que n é 10 a 700, R^4 e R^5 são radicais de hidrocarboneto linear ou ramificado, saturado ou não saturado, alifático ou aromático que tem de 4 a 20 átomos de carbono ou misturas dos mesmos; x é 1 a 4; y é 0 a 4; Z , somente presente quando $y = 0$, é H; a soma de x e y é de 2 a 6.

28. Composição da reivindicação 24 em que o poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado é uma solução aquosa de sal.

29. Composição da reivindicação 28 em que o sal é formato de sódio.

30. Composição da reivindicação 28 em que a solução contém um modificador de viscosidade adjunto.

31. Composição de acordo com a reivindicação 30 em que o modificador de viscosidade adjunto é uma ciclodextrina e/ou um tensoativo.

RESUMO

Patente da Invenção: **"POLI[ETILENO GLICOL] HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO PARA USO NO CONTROLE DE BREU E COLA EM POLPA E NOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PAPEL"**.

- 5 Métodos para inibir as sedimentações de contaminadores orgânicos da polpa em sistemas de polpa e fabricação de papel são descritos. O poli[etileno glicol] hidrofobicamente modificado é adicionado à polpa ou aplicado para as superfícies propensas à sedimentação de um sistema de fabricação de papel.